

Über den indirekten Einfluss von Substituenten auf die Stabilität von Formazylkomplexen

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

PETER STAHEL

aus Riehen (Kanton Basel-Stadt)
und Winterthur



LIESTAL
Buchdruckerei Lüdin AG
1957

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *R. Wizinger* und Dr. *H. Erlemeyer*.

Basel, den 12. Dezember 1950

Prof. Dr. *R. Wizinger*
Dekan

Herrn *Peter Stahel* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 12. Dezember 1950 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

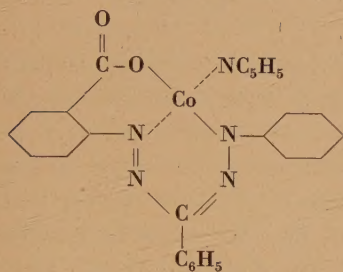
Über den indirekten Einfluss von Substituenten auf die Stabilität von Formazylikomplexen

kann eingesehen oder entliehen werden:

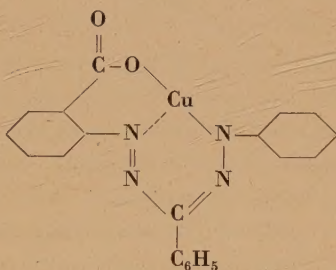
1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Über den indirekten Einfluss von Substituenten auf die Stabilität von Formazylkomplexen

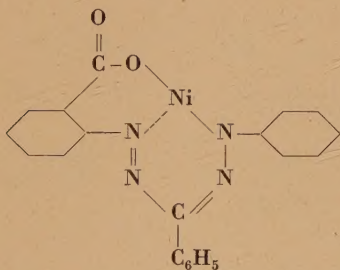
o-Oxy- und o-Carboxyformazylverbindungen vermögen, wie *R. Wizinger* und *V. Biro* fanden¹, sehr intensiv farbige Metallkomplexe zu bilden, in welchen das Metall in zwei orthokondensierte Ringsysteme eingebaut ist, zum Beispiel:



dunkelrot



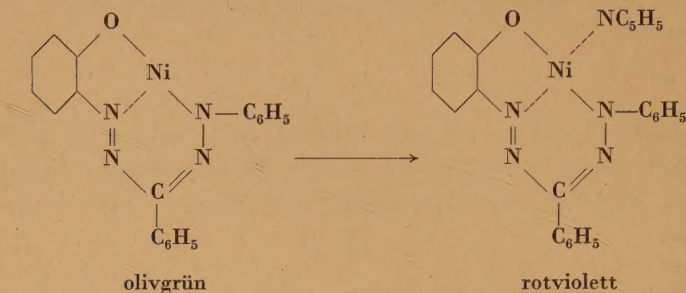
violett



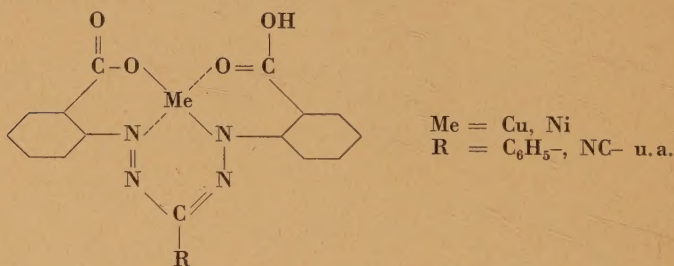
grün

Die Formazylverbindung besetzt drei Koordinationsstellen am Metall. Bei den Cobaltokomplexen ist nach den bisherigen Beobachtungen die vierte Koordinationsstelle stets durch einen Liganden wie Pyridin, Ammoniak, Wasser u. a. ausgefüllt², je nach den Darstellungsbedingungen. Dagegen lassen sich Kupfer- und Nickelkomplexe fassen, in denen die vierte Koordinationsstelle unbesetzt ist.¹ Aber auch diese Komplexe vermögen einen basischen Liganden anzulagern, und zwar die Nickelkomplexe leichter als die Kupferkomplexe. Die Ausfüllung der koordinativen Lücke ist von

einem starken hypsochromen Effekt begleitet*. So sind die Nickelkomplexe mit koordinativer Lücke in der Regel grün in verschiedener Nuance; bei der Addition eines Amins oder von Wasser findet Farbaufhellung nach violett bis karminrot statt¹, zum Beispiel:



Während der Kupfer- und der Nickelkomplex der Formazylobenzol-o-carbonsäure gegen Eisessig empfindlich sind, bilden sich die Kupfer- und Nickelkomplexe der Formazylobenzol-o,o'-dicarbonsäure und auch der Cyanformazyl-o,o'-dicarbonsäure sogar in kochendem Eisessig.¹ Es liegt zunächst nahe anzunehmen, dass diese ausserordentliche Verstärkung der Säurestabilität darauf zurückzuführen ist, dass die zweite Carboxylgruppe an der Komplexbildung mitbeteiligt ist, so dass das Metall in dichter Packung in drei orthokondensierte Ringe eingeschlossen ist im Sinne des Formelbildes:



Dieser Annahme widerspricht jedoch die Farbe dieser Komplexe und ihr Verhalten gegen Amine. Ihre Farbtöne unterscheiden sich nicht wesentlich von denjenigen der Komplexe der Monocarbonsäuren. So sind zum Beispiel der Nickelkomplex der Formazylobenzol-o-carbonsäure und der Formazylobenzol-o,o'-dicarbonsäure beide laubgrün. Grün ist auch der

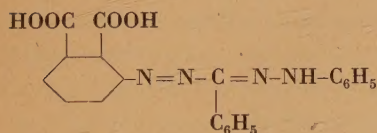
* In der unverkürzten Fassung meiner Dissertation wird das Problem erörtert, ob bei Komplexen mit koordinativer Lücke im festen Zustand sich nicht vielleicht hochmolekulare Assoziate mit Schichtgitterstruktur bilden können.

Nickelkomplex der Cyanformazyldicarbonsäure. Dies deutet darauf hin, dass die zweite Carboxylgruppe nicht die vierte Koordinationsstelle besetzt, denn sonst müsste ein hypsochromer Effekt auftreten wie bei der Anlagerung von Pyridin u. ä. Behandelt man die Komplexe der Dicarbonsäuren mit Pyridin, so tritt der für die Ausfüllung der koordinativen Lücke typische Farbumschlag ein: Der Nickelkomplex der Formazylobenzoldicarbonsäure wird violett, derjenige der Cyanformazyldicarbonsäure leuchtend karminrot. Sogar bei Wasseraddition kann man diese hypsochrome Wirkung beobachten; so löst sich der im festen Zustand grüne Nickelkomplex der Mesocyan-formazyl-disulfo-dicarbonsäure in der Kälte in Wasser mit karminroter Farbe.

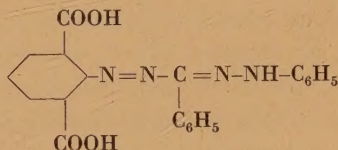
Diese Tatsachen sprechen dafür, dass die säurestabilisierende Wirkung der zweiten Carboxylgruppe nicht durch die Bildung eines tricyclischen Systems hervorgerufen wird, sondern auf einen indirekten Einfluss der zweiten Carboxylgruppe zurückzuführen ist, über dessen Natur vorläufig noch keine Hypothese ausgesprochen werden soll.

Dieser Befund veranlasste mich zu untersuchen, ob die Einführung von Carboxylgruppen in solche Stellungen, bei denen aus sterischen Gründen eine Mitbeteiligung an der Komplexbildung völlig ausgeschlossen ist, ebenfalls einen Einfluss auf die Säurestabilität der Komplexe ausübt.

Zu diesem Zweck stellte ich zunächst folgende beiden Formazyle her:



2,3-Dicarboxyformazylobenzol
In Alkohol orangerot
 $\lambda_{\max}$ 486 m μ



2,6-Dicarboxyformazylobenzol
In Alkohol orangerot
 $\lambda_{\max}$ 476 m μ

Die Darstellung erfolgte nach der klassischen Methode: Kuppeln von Benzaldehydphenylhydrazon in alkalischer Lösung mit diazotierter 3-Aminophthalsäure bzw. 2-Aminoisophthalsäure. Die Kupfer-, Nickel- und Cobaltkomplexe wurden durch Umsatz mit den Metallacetaten in alkoholischer bzw. wässrig-alkoholischer Lösung gewonnen. Die Farben der Komplexe weisen keine Besonderheiten auf. Die Kupferkomplexe sind violettstichig rot. Bei den Cobaltkomplexen ist die vierte Koordinationsstelle ausgefüllt, und zwar mit einem Mol H_2O .*

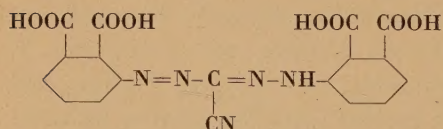
* Die Metallbestimmung wurde mit Nitrilotriessigsäure durchgeführt. In der unverkürzten Fassung werden hierzu nähere Anweisungen gegeben.

Die Messung der Säurestabilität wurde so vorgenommen, dass die Absorptionskurven der freien Formazyle und der Komplexe in einem geeigneten Lösungsmittel ausgemessen wurden. Es wurde jeweils ein Bereich ausgewählt, in dem sich die beiden Kurven möglichst stark unterschieden. Dann wurde die Transparenz gleichkonzentrierter Lösungen einmal ohne Säure und sodann mit verschiedenen Säurezusätzen im Lumetron Modell 402 F ermittelt. Natürlich kann eine solche Methode nicht als exakte quantitative Bestimmung gewertet werden. Sie ergibt aber immerhin eine zuverlässige relative Reihenfolge. Wir begnügen uns im Folgenden mit dieser relativen Einstufung. Bezüglich des Zahlenmaterials sei auf die ungekürzte Fassung der Dissertation verwiesen.

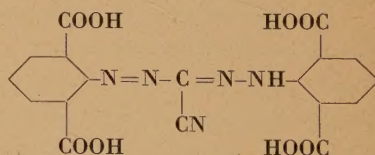
Der Nickelkomplex des 2,3-Dicarboxyformazylbenzols zeigt in Essigester ein Maximum bei $480\text{ m}\mu$ und ein zweites, schwächeres bei $645\text{ m}\mu$. Interessant ist sein Verhalten in Pyridin. In der Kälte geht das zweite Maximum bei $645\text{ m}\mu$ stark zurück, während sich das erste nach etwas kürzeren Wellen (ca. $470\text{ m}\mu$) verschiebt. Beim Erhitzen verstärkt sich das langwellige Maximum wieder. Wir haben in Pyridinlösung also ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht vor uns zwischen dem Komplex mit koordinativer Lücke und dem Pyridinadditionsprodukt. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den Nickelkomplexen verschiedener anderer Formazyle beobachtet.

Der Cu- und der Ni-Komplex des 2,3-Dicarboxyformazylbenzols weisen gegenüber den Komplexen des 2-Carboxyformazylbenzols keine Verstärkung der Säurestabilität auf. Dagegen ist bei den entsprechenden Komplexen des 2,6-Dicarboxyformazylbenzols schon eine deutliche, wenn auch nicht sehr starke Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen 10%-ige Essigsäure festzustellen.

Anschliessend stellte ich durch Kuppeln von zwei Mol diazotierter 3-Aminophtalsäure bzw. 2-Aminoisophtalsäure mit Cyanessigsäure in stark alkalischer Lösung folgende beiden symmetrischen Formazyle dar:



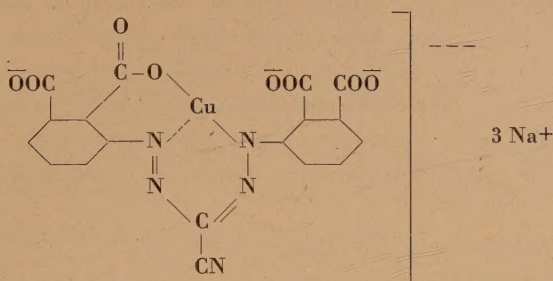
2,2',3,3'-Tetracarboxycyanformazyl
Lösung in Wasser: orangerot



2,2',6,6'-Tetracarboxycyanformazyl
Lösung in Wasser: gelborange

Die Komplexbildung kann wie üblich mit den Metallacetaten durchgeführt werden oder durch Erwärmen der sodaalkalischen Lösung des Formazyls mit dem Schwermetallcarbonat. Auf letztere Weise wird das

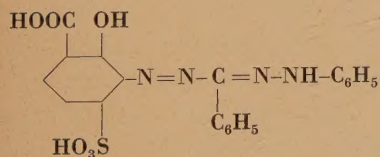
Schwermetall nur komplex gebunden, während die an der Komplexbildung nicht beteiligten Carboxylgruppen in das Na-Salz übergehen wie in:



Nach der ersten Methode tritt an die Stelle der Na-Ionen die äquivalente Menge hydratisiertes Schwermetallion.

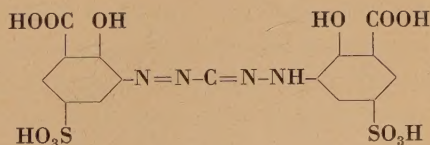
Da schon der Cu- und Ni-Komplex der Cyanformazyl-2,2'-dicarbonsäure gegen siedenden Eisessig beständig sind, kam hier zum Vergleich der Säurebeständigkeit nur die Prüfung mit wechselnden Mengen Schwefelsäure in Frage. Wiederum zeigte sich, dass die Carboxylgruppen in 3 bzw. 3'-Stellung die Säurestabilität nicht verbessern. Auch beim Ni-Komplex des 2,2'.6,6'-Tetracarboxycyanformazyls war eine Verstärkung der Stabilität gegen Schwefelsäure mit unserer Methode nicht feststellbar, wohl aber sehr deutlich beim Cu-Komplex. Dieser ist sogar gegen 30%-ige Schwefelsäure beständig. Der stabilisierende Einfluss der 6- und 6'-ständigen Carboxylgruppe tritt also einprägsam in Erscheinung.

Es war nun geplant zu untersuchen, ob die Carboxylgruppe in 3- bzw. 6-Stellung auch bei o-Oxyformazylen den gleichen Einfluss ausübt wie bei o-Carboxyformazylen. Dazu wären als Ausgangsmaterialien 2-Oxy-3-aminobenzoessäure und 2-Amino-3-oxy-benzoessäure erforderlich gewesen. Beide Substanzen sind aber so sehr schlecht zugänglich, dass wir von ihrer Darstellung Abstand nahmen. Dagegen ist die 2-Oxy-3-amino-5-sulfobenzoessäure leicht zugänglich (Reinigung des technischen Produktes). Daraus baute ich nun durch Kuppeln mit Benzaldehydphenylhydrazon bzw. mit Cyanessigsäure folgende Formazyle auf:



2-Oxy-3-carboxy-5-sulfo-formazylbenzol

In Wasser rotorange, $\lambda_{\max}$ 459 m μ



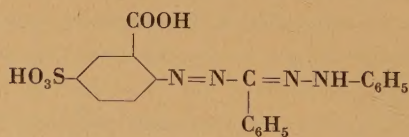
2,2'-Dioxy-3,3'-dicarboxy-5,5'-disulfo-cyanformazyl

In Wasser orangerot, $\lambda_{\max}$ 488 m μ

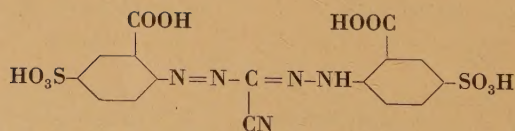
Der Kupferkomplex des erstgenannten Formazyls löst sich in Wasser mit violetter, der Nickelkomplex mit stumpf grüner Farbe. Der Cu-Komplex des zweiten Formazyls löst sich in Wasser rotstichig violett, der Nickelkomplex aber bordeauxrot. Diese relativ helle Farbe ($\lambda_{\max}$ 501 $m\mu$ und – ganz schwach – 700 $m\mu$) deutet darauf hin, dass die vierte Koordinationsstelle ausgefüllt ist, d.h. der Komplex vielleicht tricyclische Struktur hat. Das schwache Maximum bei 700 $m\mu$ ist vielleicht so zu erklären, dass neben der tricyclischen auch noch die bicyclische Form zu einem kleinen Teil vorhanden ist.

Nach den bisherigen Erfahrungen war zu erwarten, dass die Carboxylgruppe in 3-Stellung bestenfalls eine schwache säurestabilisierende Wirkung ausüben würde. Um so überraschender war das Ergebnis, dass sowohl der Cu- wie der Ni-Komplex des ersten Formazyls gegen zehnprozentige Essigsäure weitgehend stabil sind, im Gegensatz zu den Komplexen des 2-Oxy-formazylbenzols. Auch der Ni-Komplex des zweiten Formazyls ist gegen zehnprozentige Essigsäure weit stabiler als derjenige des 2,2'-Dioxy-cyanformazyls. Noch krasser ist aber der Effekt beim Kupferkomplex. Er ist gegen Essigsäure jeder Konzentration resistent, während der Cu-Komplex des 2,2'-Dioxycyanformazyls schon durch zehnprozentige Essigsäure weitgehend aufgespalten wird.

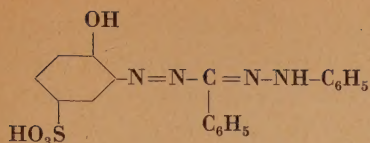
Daraus musste der Schluss gezogen werden, dass diese unerwartete Stabilisierung auf die Sulfogruppe zurückzuführen ist. Zur Prüfung dieser Hypothese synthetisierte ich nach den üblichen Verfahren noch vier weitere Formazyle mit Sulfogruppen und verglich das Verhalten ihrer Komplexe mit demjenigen der Komplexe ohne Sulfogruppen:



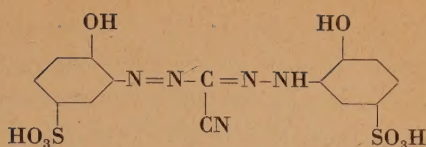
2-Carboxy-4-sulfo-formazylbenzol



2,2'-Dicarboxy-4,4'-disulfo-cyanformazyl



2-Oxy-5-sulfoformazylbenzol



2,2'-Dioxy-5,5'-disulfo-cyanformazyl

Die beiden Substanzpaare sind nicht streng analog, insofern als beim ersten die Sulfogruppen in p-Stellung zur Formazankette, beim zweiten aber in p-Stellung zur Oxygruppe sich befinden.

Dennoch ergibt sich ein relativ einheitliches Bild: Die Sulfogruppe bewirkt in allen Fällen eine Verstärkung der Säurebeständigkeit der Komplexe. Diese Wirkung ist verhältnismässig schwach bei den beiden Formazylcarbonsäuren mit 4-ständigen Sulfogruppen; sie ist aber stark bei den beiden 2-Oxy-5-sulfo-formazylen. So wird zum Beispiel der Kupferkomplex des 2,2'-Dioxy-cyanformazyls von zwanzigprozentiger Essigsäure zu einem erheblichen Teil gespalten, der Komplex der Disulfosäure aber hält auch kochenden Eisessig aus.

Der Vollständigkeit halber wurden von sämtlichen neuen Formazylen auch die Cobaltkomplexe dargestellt. Sie entsprechen in ihrer Struktur weitestgehend den in der Dissertation *H. von Tobel*² aufgefundenen Regeln: Die Formazyle mit einer komplexbildenden Gruppe in 2-Stellung sind bicyclisch gebaut; das Cobalt bleibt zweiwertig; die vierte Koordinationsstelle ist stets mit einem Liganden ausgefüllt. Die Formazyle mit zwei komplexbildenden Gruppen in 2- und 2'-Stellung bilden tricyclische Komplexe mit stets dreiwertigem Cobalt; der Formazylkörper besetzt vier Koordinationsstellen in einer Ebene, die beiden anderen Koordinationsstellen in Diagonalstellung sind durch 2 Mol Wasser oder Ammoniak oder Pyridin ausgefüllt. Die Cobaltkomplexe, vor allem die tricyclischen, sind gegen Säure derartig beständig, dass sie sich für unsere Messungen nicht eignen.

Noch eine interessante Beobachtung sei erwähnt: Wir stellten fest, dass alle 2,2'-Dioxyformazyle auch mit Calcium sehr tieffarbige Komplexe zu bilden vermögen in geeignet abgepufferter Lösung. So schlägt die orangefarbene Lösung des 2,2'-Dioxy-3,3'-dicarboxy-5,5'-disulfo-cyanformazyls mit calciumbicarbonathaltigem Leitungswasser augenblicklich nach intensiv blauviolett um. Ob sich aus dieser Beobachtung eine kolorimetrische Härtebestimmung wird entwickeln lassen, muss eine besondere Untersuchung lehren.

- 1) V. Biro, Diss. Zürich 1945. – R. Wizinger u. V. Biro, *Helv.* XXXII, 901 (1949).
- 2) H. von Tobel, Diss. Basel 1952.

Der Befund, dass an der Komplexbildung nicht beteiligte Substituenten einen Einfluss auf die Säurebeständigkeit der Komplexe ausüben können, dürfte prinzipielle Bedeutung haben. Es stellt sich nämlich nun die Aufgabe, auch den Einfluss anderer Substituenten (z.B. $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{OCH}_3$, CF_3 usw.) zu untersuchen und auch andere Farbstoffklassen, insbesondere die Azofarbstoffe und komplexbildende Anthrachinonderivate, in die Untersuchung miteinzubeziehen.

Experimenteller Teil

Im Folgenden wird ein knapper Überblick über das neugeschaffene Material gegeben. Zum Nacharbeiten empfiehlt sich Einsichtnahme in die unverkürzte Fassung.

A. Ausgangsprodukte

3-Nitrophthalsäure – Nach Am. Soc. **47**, 1980 (1925) mit einigen Verbesserungen.

3-Aminophthalsäure – Aus Voriger durch Reduktion mit Wasserstoff an nach Rupe (Helv. I, 453 [1918]) aktiviertem Nickelkatalysator.

2-Nitroisophthalsäure – Nach Ber. **39**, 73 (1916) mit einigen Verbesserungen.

2-Aminoisophthalsäure – Aus Voriger durch Reduktion mit Wasserstoff am Nickelkatalysator nach Rupe (l.c.).

3-Amino-5-sulfosalicylsäure – Aus technischem Produkt durch sorgfältige Reinigung.

B. Formazylverbindungen und deren Komplexe

2,3-Dicarboxyformazylbenzol – Aus diazotierter 3-Aminophthalsäure und Benzaldehydphenylhydrazon in methanolischem Alkali. Bronzeglänzende braune Nadelchen (aus Dioxan). Smp. $176/77^\circ$. In Alkohol orangerote Lösung, λ_{max} 486 μ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$	Ber.: C 64,94	H 4,15	N 14,43 %
	Gef.: C 64,98	H 4,22	N 14,55 %

Cu-Komplex – Aus Formazyl mit Kupferacetat in Alkohol und wenig Wasser. Nach Umlösen aus Dioxan violettes Pulver. Zersp. 198° . λ_{max} 556 μ (in Chloroform), Lösungsfarbe rotviolett.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{Cu}$	Ber.: Cu 14,13 %	Gef.: Cu 13,98 %
--	------------------	------------------

Ni-Komplex – Analog dem Cu-Komplex. Aus Chloroform glänzende schwarzgrüne Kriställchen. Bei 320° noch nicht geschmolzen. In Essigester grüne Lösung, λ_{max} 480 und 645 μ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	Ber.: Ni 12,67 %	Gef.: Ni 12,44 %
--	------------------	------------------

Cobaltokomplex – Analog mit Cobaltacetat. Dunkelviolettes Pulver. λ_{max} 564 μ in Essigsäure; Lösung violettrot.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$	Ber.: Co 12,72 %	Gef.: Co 12,49 %
--	------------------	------------------

2,6-Dicarboxyformazylbenzol – Aus diazotierter 2-Aminoisophtalsäure und Benzaldehydphenylhydrazon in methanolischem Alkali. Dunkelrote Blättchen (aus Dioxan + Wasser). Smp. 187° und Zers. in Methylalkohol orangefarbene Lösung, $\lambda_{\max}$ 476 m μ .

$C_{21}H_{16}O_4N_4$	Ber.: C 64,92	H 4,15	N 14,43%
	Gef.: C 64,61	H 4,50	N 14,30%

Cu-Komplex – Aus Formazyl in Alkohol + Cu-Acetat in wenig Wasser. Braunviolett Pulver. Zersp. 279°. Mässig löslich in Alkohol, rotviolett, $\lambda_{\max}$ 544 m μ .

$C_{21}H_{14}O_4N_4Cu$	Ber.: Cu 14,13%	Gef.: Cu 14,39%
------------------------	-----------------	-----------------

Ni-Komplex – Analog dem Cu-Komplex. Graugrünes Pulver. Bei 350° noch nicht geschmolzen. In Alkohol dunkelgrüne Lösung, $\lambda_{\max}$ 655 m μ .

$C_{21}H_{14}O_4N_4Ni$	Ber.: Ni 13,19%	Gef.: Ni 13,09%
------------------------	-----------------	-----------------

Cobalto-Komplex – Analog mit Cobaltacetat. Dunkelviolett Pulver. Sintert ab 286°. In Alkohol violettstichig rote Lösung, $\lambda_{\max}$ 538 und ca. 700 m μ (flach).

$C_{21}H_{14}O_4N_4Co + H_2O$	Ber.: Co 12,72%	Gef.: Co 12,79%
-------------------------------	-----------------	-----------------

2,2',3,3'-Tetracarboxycyanformazyl – Aus 2 Mol diazotierter 3-Aminophtalsäure und 1 Mol Cyanessigsäure in wässrigem Alkali. Zinnoberröte Nadeln (aus Eisessig). Smp. 267° (u. Zers.). Wässrige Lösung orange, $\lambda_{\max}$ 439 m μ .

$C_{18}H_{11}O_8N_5$	Ber.: C 50,83	H 2,61%
	Gef.: C 50,71	H 2,73%

Cu-Komplex – Aus der sodaalkalischen Lösung des Formazyls mit Kupfercarbonat. Aus 70%-igem Alkohol rotbraune Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz. Zersp. 308°. In Wasser braunstichig orangefarben löslich, $\lambda_{\max}$ 496 m μ .

$[C_{18}H_6O_8N_5Cu]Na_3$	Ber.: Cu 11,49%	Gef.: Cu 11,33%
---------------------------	-----------------	-----------------

Ni-Komplex – Analog mit Nickelcarbonat. Grasgrünes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 330° noch nicht geschmolzen. In Wasser kalt rot, heiss grün löslich; kalte wässrige Lösung: $\lambda_{\max}$ 386, 502, 665 m μ . Blaurote Pyridinlösung: $\lambda_{\max}$ 522 m μ .

$[C_{18}H_6O_8N_5Ni]Na_3 + H_2O$	Ber.: Ni 10,37%	Gef.: Ni 10,28%
----------------------------------	-----------------	-----------------

Cobalti-Komplex – Analog mit Cobaltacetat. Grünes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 310° noch nicht geschmolzen. In Wasser intensiv grüne Lösung; $\lambda_{\max}$ 628 m μ .

$(C_{18}H_6O_8N_5Co + 2H_2O)Na_2$	Ber.: Co 10,50%	Gef.: Co 10,63%
-----------------------------------	-----------------	-----------------

2,2',6,6'-Tetracarboxycyanformazyl – Analog dem Vorigen aus 2-Aminoisophtalsäure. Rotorangefarbene Nadelchen (aus 60%-igem Alkohol). Smp. 241° u. Zers. In Wasser orange löslich, $\lambda_{\max}$ 488 m μ .

$C_{18}H_{11}O_8N_5$	Ber.: C 50,83%	H 2,61%	N 16,47%
	Gef.: C 50,38%	H 3,04%	N 16,42%

Cu-Komplex – Aus dem Formazyl und Cu-Acetat in wasserhaltigem Alkohol. Rotbraunes, bronzeglänzendes Pulver. Zersp. 248°. In Wasser rote Lösung, $\lambda_{\max}$ 370 und 497 m μ .

$[C_{18}H_6O_8N_5Cu]_2 [Cu(OH_2)_4]_3$	Ber.: Cu 23,12%	Gef.: Cu 23,27%
--	-----------------	-----------------

Ni-Komplex – Analog mit Ni-Acetat. Grünlichgraues Pulver (aus Alkohol). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser, in der Kälte braunstichig orangegelb löslich, in der Hitze stumpf olivegrün.

$[C_{18}H_6O_8N_5Ni]_2 [Ni(OH_2)_6]_3 + H_2O$	Ber.: Ni 19,65%	Gef.: Ni 19,78%
---	-----------------	-----------------

Cobalti-Komplex – Analog mit Co-Acetat. Schwarzgrüne Kriställchen (aus Alkohol). Bei 310° noch nicht geschmolzen. In Wasser moosgrün löslich, $\lambda_{\max}$ 620 m μ .

$[C_{18}H_6O_8N_5Co + 2H_2O] [Co(OH_2)_6]$	Ber.: Co 17,28%	Gef.: Co 16,99%
--	-----------------	-----------------

2-Oxy-3-carboxy-5-sulfo-Formazylbenzol – Aus diazotierter 3-Amino-5-sulfo-salicylsäure und Benzaldehydphenylhydrazon in methanolischem Alkali. Braunrotes Pulver (aus wässrigem Dioxan). Zersp. 223°. In Wasser rotorange löslich, $\lambda_{\max}$ 459 m μ .
 $C_{20}H_{16}O_6N_4S$ Ber.: N 12,72% Gef.: N 12,67%

Cu-Komplex – Aus dem Mononatriumsalz des Formazans in Alkohol und konz. wässriger Lösung von Cu-Acetat. Dunkelviolettes Pulver (aus wässrigem Alkohol). Zersp. ca. 277°. In Wasser violette Lösung, $\lambda_{\max}$ 564 m μ .
 $[C_{20}H_{16}O_6N_4S Cu_2] [Cu(OH_2)_4]$ Ber.: Cu 16,76% Gef.: Cu 17,03%

Ni-Komplex – Aus dem Mononatriumsalz des Formazyls und Nickelcarbonat in Wasser. Schwarzgrünes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser stumpf dunkelgrün; $\lambda_{\max}$ 447 und 630 m μ .

Cobalto-Komplex – Darstellung analog dem Nickelkomplex. Dunkelblaues Pulver (aus Wasser + Dioxan). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser dunkelblau, $\lambda_{\max}$ 594 m μ .

2,2'-Dioxy-3,3'-dicarboxy-5,5'-disulfo-cyanformazyl – Aus zwei Mol diazotierter 3-Amino-5-sulfo-salicylsäure und 1 Mol Cyanessigsäure in wässrigem Alkali. Zinnberrotes Pulver (aus 50%-iger Essigsäure). Zersp. 281°. Lösung in Wasser orangerot, $\lambda_{\max}$ 488 m μ ; mit Leitungswasser Umschlag nach intensiv blauviolett.

$C_{16}H_{11}O_{12}N_5S_2$ Ber.: C 36,29% H 2,09% N 13,23%
 Gef.: C 36,20% H 2,22% N 13,20%

Cu-Komplex – Aus dem Formazyl und Cu-Acetat in wässrig-alkoholischer Lösung. Blauviolettes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 310° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser rotviolett, $\lambda_{\max}$ 540 und 577 m μ .
 $[C_{16}H_7O_{12}N_5S_2Cu] [Cu(OH_2)_4]$ Ber.: Cu 20,75% Gef.: Cu 20,56%

Ni-Komplex – Darstellung analog dem Cu-Komplex. Grauschwarzes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser bordeauxrot, $\lambda_{\max}$ 501 m μ und ca. 700 m μ (schwach).
 $[C_{16}H_7O_{12}N_5S_2Ni] [Ni(OH_2)_6] + H_2O$ Ber.: Ni 16,28% N 9,72%
 Gef.: Ni 16,13% N 9,68%

Cobalti-Komplex – Darstellung analog dem Cu- und Ni-Komplex. Schwarzblaue Kriställchen (aus Wasser + Dioxan). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser violettstichig blau, $\lambda_{\max}$ 610 m μ .
 $[C_{16}H_6O_{12}N_5S_2Co + 2H_2O] [(Co(OH_2)_6)]$ Ber.: Co 15,93% Gef.: 15,78%

2-Carboxy-4-sulfo-Formazylbenzol – Aus diazotierter Sulfoanthranilsäure und Benzaldehydphenylhydrazon in methanolischem Alkali. Rotbraune Nadeln (aus 50%-iger Essigsäure). Smp. 265° (u. Zersp.). Lösung in Wasser rotorange, $\lambda_{\max}$ 424 m μ .
 $C_{20}H_{16}O_5N_4S$ Ber.: C 56,59% H 3,80%
 Gef.: C 56,60% H 4,01%

Cu-Komplex – Aus der sodaalkalischen Lösung des Formazyls und Cu-Carbonat. Blaues Pulver (aus Aethanol). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser violett, $\lambda_{\max}$ 549 m μ .
 $[C_{20}H_{13}O_5N_4S Cu] Na$ Ber.: Cu 12,51% Gef.: Cu 12,67%

Ni-Komplex – Analog dem Cu-Komplex. Mikrokristallines schwarzgrünes Pulver. Bei 320° noch nicht geschmolzen. In Aethanol dunkelgrüne Lösung, $\lambda_{\max}$ 670 m μ .
 $[C_{20}H_{13}O_5N_4S Ni] Na + H_2O$ Ber.: Ni 11,26% Gef.: Ni 11,21%

Cobalto-Komplex – Aus dem Formazyl und Co-Acetat in wasserhaltigem Alkohol. Dunkelblaues Pulver (aus wässrigem Alkohol). Zersp. ca. 257°. Lösung in Wasser stumpf violettstichig rot, $\lambda_{\max}$ 551 und 750 m μ .
 $[C_{20}H_{13}O_5N_4S Co + H_2O]_2 [Co(OH_2)_6]$ Ber.: Co 15,67% Gef.: Co 15,77%

2,2'-Dicarboxy-4,4'-disulfo-cyanformazyl – Aus 2 Mol diazotierter Sulfoanthranilsäure und 1 Mol Cyanessigsäure in alkalischer Lösung. Rotbraunes Pulver (aus 50%-iger Essigsäure). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser gelborange, $\lambda_{\max}$ 434 m μ .

$C_{16}H_{11}O_{10}N_5S_2$	Ber.: C 38,63%	H 2,23%	N 14,08%
	Gef.: C 38,47%	H 3,25%	N 13,97%

Cu-Komplex – Aus dem Dinatriumsalz des Formazyls mit Cu-Acetat. Dunkelrote bronceglänzende Kristalle (aus Wasser + Alkohol). Bei 310° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser karminrot, $\lambda_{\max}$ 504 m μ .

$[C_{16}H_7O_{10}N_5S_2Cu] Na_2$ Ber.: Cu 10,56% Gef.: Cu 10,69%

Ni-Komplex – Analog dem Cu-Komplex. Stumpfgrünes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 270° beginnende Zersetzung. In Wasser blaurote Lösung, $\lambda_{\max}$ 514 m μ , in der Hitze braunorange.

$[C_{16}H_7O_{10}N_5S_2Ni + H_2O] Na_2$ Ber.: Ni 9,52% Gef.: Ni 9,63%

Cobalti-Komplex – Analog dem Cu-Komplex. Metallisch glänzende schwarzblaue Kristalle (aus Wasser + Alkohol). Bei 310° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser dunkelgrün, $\lambda_{\max}$ 625 m μ .

$[C_{16}H_6O_{10}N_5S_2Co + 2H_2O] Na_2$ Ber.: Co 9,31% Gef.: Co 9,39%

2-Oxy-5-sulfo-Formazylbenzol – Aus diazotierter o-Aminophenol-p-sulfosäure und Benzaldehydphenylhydrazon in methanolischem Alkali. Bronzebläuliches dunkelbraunes Pulver (aus 75%-igem Alkohol). Smp. 232 (u. Zers.). Lösung in Wasser karminrot, $\lambda_{\max}$ 459 m μ .

$C_{19}H_{16}O_4N_4S$	Ber.: C 57,57%	H 4,07%
	Gef.: C 57,54%	H 4,05%

Cu-Komplex – Aus der sodaalkalischen Lösung des Formazyls mit Cu-Carbonat in 60%-igem Alkohol. Schwarzviolett Pulver (aus wässrigem Alkohol). Beginnende Zersetzung bei 280°. Lösung in Wasser rotstichig violett, $\lambda_{\max}$ 562 m μ .

$[C_{19}H_{13}O_4N_4S Cu] Na$ Ber.: Cu 13,22% Gef.: Cu 13,12%

Ni-Komplex – Aus dem Formazyl und Ni-Acetat in Alkohol. Grünlichschwarzes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 290° beginnende Zersetzung. Lösung in Wasser stumpf olivgrün, $\lambda_{\max}$ 450 und 623 m μ .

$[C_{19}H_{13}O_4N_4S Ni]_2 [Ni(OH)_6]$ Ber.: Ni 16,44% Gef.: Ni 16,14%

Cobalto-Komplex – Analog dem Ni-Komplex. Dunkelblaues Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 243° beginnende Zersetzung. Lösung in Wasser dunkelblau, $\lambda_{\max}$ 590 m μ .

$[C_{19}H_{13}O_4N_4S Co + H_2O] [Co(OH)_6]$ Ber.: Co 15,96% Gef.: Co 15,85%

2,2'-Dioxy-5,5'-disulfo-cyanformazyl – Aus 2 Mol diazotierter o-Aminophenol-p-sulfosäure und 1 Mol Cyanessigsäure in alkalischer Lösung. Bronzebläuliches dunkelbraunes Pulver (aus 50%-iger Essigsäure). Bei 350° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser karminrot, $\lambda_{\max}$ 516 m μ , mit Leitungswasser intensiv violett (Ca-Komplex).

$C_{14}H_{11}O_8N_5S_2$	Ber.: C 38,09%	H 2,51%
	Gef.: C 38,27%	H 3,15%

Cu-Komplex – Aus der sodaalkalischen Lösung des Formazyls mit Cu-Carbonat. Rotstichig violett Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser rotstichig violett, $\lambda_{\max}$ 585 m μ .

$[C_{14}H_7O_8N_5S_2 Cu] Na_2$ Ber.: Cu 11,62% Gef.: Cu 11,33%

Ni-Komplex – Analog dem Cu-Komplex. Violettstichig braunes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser blaurot, $\lambda_{\max}$ 519 und 695 m μ .

$[C_{12}H_7O_8N_5Ni] Na_2 + 2H_2O$ Ber.: Ni 10,16% Gef.: Ni 9,97%

Cobalti-Komplex – Analog dem Cu-Komplex. Dunkelviolett Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bei 320° noch nicht geschmolzen. Lösung in Wasser violettstichig blau, $\lambda_{\max}$ 605 m μ .

$[\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_5\text{S}_2\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}] \text{Na}_2$ Ber.: Co 10,21% Gef.: Co 10,01%

C. In der unverkürzten Fassung sind die mit Lumetron ermittelten Messwerte (Formazyle, und deren Komplexe ohne und mit Säurezusatz) in tabellarischer Form zusammengestellt, ausserdem die Halochromieerscheinungen der Grundkörper und der Komplexe in konz. Schwefelsäure.

Curriculum vitae

Am 23. Februar 1922 wurde ich, *Heinz Peter Stahel*, aus Riehen und Winterthur, als ältester Sohn des Dr. Hermann Stahel, Chemiker, und seiner Ehefrau Clara geb. Schweizer, in Basel geboren.

Ab Frühjahr 1928 besuchte ich während 4 Jahren die Primarschule und darauf 9 Jahre das Realgymnasium meiner Vaterstadt, wo ich März 1941 die Matura Typus B bestand. In meine Gymnasialzeit fällt ein einjähriger Erholungsurlaub.

Zu Beginn des Sommersemesters 1941 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und schloss den allgemeinen Ausbildungsgang des Chemiestudiums mit dem organischen Vorexamen im März 1946 ab. Im Wintersemester 1946/47 begann ich die vorliegende Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger.

Durch beinahe 1½ Jahre Militärdienst und andere erschwerende Umstände verlängerte sich meine Studienzeit nicht unerheblich.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten besucht:

Prof. Dr. H. Erlenmeyer, Prof. Dr. P. Ruggli †,
Prof. Dr. T. Reichstein, Prof. Dr. R. Wizinger,
Prof. Dr. E. Schlittler, P.D. Dr. C. Grob,
Prof. Dr. A. Portmann, Prof. Dr. M. Reinhard,
Prof. Dr. W. Kuhn, Prof. Dr. F. Bürki †,
Prof. Dr. H. Mohler, Prof. Dr. A. Hagenbach,
Prof. Dr. E. Miescher, Prof. Dr. M. Wehrli †,
Prof. Dr. P. Huber, Prof. Dr. W. von Wartburg.

